

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 216 193
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86111982.4

51

Int. Cl.⁴: **C 08 L 23/16**

C 08 L 23/10, C 08 L 91/00

22

Anmeldetag: 29.08.86

30

Priorität: 11.09.85 DE 3532357

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.04.87 Patentblatt 87/14

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71

Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72

Erfinder: **Eisele, Ulrich, Dr.**
Alfred-Kubin-Strasse 13
D-5090 Leverkusen(DE)

72

Erfinder: **Jache, Dieter, D.I.**
Marienburger Strasse 1
D-5063 Overath(DE)

72

Erfinder: **Mott, Ludwig, Dr.**
Karl-Jaspers-Strasse 97
D-5090 Leverkusen 3(DE)

72

Erfinder: **Schabel, Karl-Heinz**
Unterwietsche 14
D-5093 Burscheid(DE)

54

Thermoplastische Elastomere.

57

Thermoplastische Elastomere aus 48 bis 88 Gew.-%
Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), 10 bis 50 Gew.-%
Polypropylen (PP) und 2 bis 20 Gew.-% eines dritten Polymers
sowie 5 bis 60 Gew.-% Weichmacheröl, bezogen auf die
Summe von EPDM, PP und dem dritten Polymer, und gegeben-
enfalls weiteren üblichen Bestandteilen, haben den Vorteil,
daß das Weichmacheröl nicht ausschwitzt.

EP 0 216 193 A1

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung PB-klu/c

10

Thermoplastische Elastomere

15 Die Erfindung betrifft thermoplastische Elastomere aus einem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Polypropylen (PP), einem Weichmacheröl und wenigstens einer weiteren Komponente.

20 Thermoplastische Elastomere aus EPDM und PP sind bekannt; sie zeichnen sich durch eine verhältnismäßig große Härte aus und werden deswegen oft mit Weichmacheröl versetzt und so weicher eingestellt. Ölgestreckte thermoplastische Elastomere aus EPDM und PP sind ebenfalls bekannt, beispielsweise aus EP-OS 52 469 und
25 der darin genannten weiteren Literatur.

30 Das Weichmacheröl, im allgemeinen ein naphthenisches oder paraffinisches Öl, hat die nachteilige Eigenschaft, aus dem thermoplastischen Elastomer, bzw. aus den daraus hergestellten Formkörpern, zu einem Teil langsam auszuschwitzen. Dies führt zu einer unangenehm klebrigen und leicht verschmutzenden Oberfläche. Eine Verringerung der Ölmenge um den später ausgeschwitzten Betrag hilft
35 nicht, da weiterhin Öl ausschwitzt, wenn auch in geringerem Umfang.

Le A 23 645 - EP

Es besteht daher in B darf an ölgestr ckten therm -
5 plastischen Elastomeren, bei d nen die Ölausschwitzung
auf ein akzeptables Maß v rringert ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Auf-
gabe dadurch gelöst wird, daß man der Polymermischung
10 aus EPDM, PP und Weichmacheröl ein weiteres Polymer in
geringer Menge zumischt.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mischungen aus
48 bis 88 Gew.-% Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer,
15 10 bis 50 Gew.-% Polypropylen und
2 bis 20 Gew.-% eines dritten Polymers,

die 5 bis 60 Gew.-% Weichmacheröl bezogen auf die Summe
von EPDM, PP und dem dritten Polymer enthalten, und ge-
20 gebenenfalls weiterer üblichen Bestandteilen wie Füll-
stoffen, Stabilisatoren etc.

In diesen Mischungen können die Kautschukanteile vulka-
nisiert sein.

25 Für die Vulkanisation der Kautschukanteile eignen sich
alle aus der statischen Vulkanisation dieser Produkte
bekannten Vulkanisationsmittel wie Schwefelverbin-
dungen, Phenolharze, Peroxide.

30 Für eine erfindungsgemäße Anwendung sind EPDM-Kautschuke
mit einem Ethylen-/Propylengewichtsverhältnis von 80:20
bis 40:60 und Mooney-Viskositäten (ML 1+4, 100° C) von
30 ME bis (ML 1+4, 140° C) von 170 ME geeignet. Das EPDM
35 enthält 1 bis 15 Gew.-% Dien.

Le A 23 645

5 Bevorzugt werden Produkte mit einem Ethylen-/Propylen-
Verhältnis von 70:30 bis 50:50 eingesetzt.

10 Als Polypropylen eignen sich die bekannten isotaktischen
Polypropylene bzw. deren Copolymerisate mit z.B. Ethylen
(maximal 6 Gew.-% von der Gesamtmonomermenge) und
Schmelzindices (MFI_{230/2,16}) der Produkte zwischen 0,1
und 20, vorzugsweise zwischen 1 und 13 g/10 min.

15 Geeignete dritte, die Ölmigration reduzierende Polymere
sind z.B. Blockcopolymerisate aus wenigstens zwei
unterschiedlichen Blöcken A und B, wobei A vorzugsweise
ein Polystyrolblock und B vorzugsweise ein Block aus
Butadien oder Isopren, der nachträglich partiell oder
total hydriert sein kann, ist.

20 Bevorzugte Produkte haben einen Styrolanteil von
10-40 Gew.-%, von dem wenigstens 80 Gew.-% als Blockein-
heiten eingebaut sind. Die Viskositäten einer
20 gew.-%igen Lösung dieser Produkte in Toluol bei 25°C
betragen 1 bis 2,5 Pa s.

25 Bevorzugt sind Diblock- und Triblockpolymere. Die Block-
copolymeren sind bekannt, ebenso die Ethylen-Propylen-
Dien-Terpolymeren, bei denen als Dien-Komponente vor
allem Dicyclopentadien und Ethylidennorbornen in Frage
30 kommen, und das Polypropylen.

35

Le A 23 645

5 Vorzugsw is enthält di Polymermischung 60 bis 80
Gew.-% EPDM, 15 bis 30 Gew.-% PP und 3 bis 10 Gew.-% des
10 dritten Polymeren sowie 10 bis 40 Gew.-% Weichmacheröl.

Die beanspruchten thermoplastischen Polymeren können
10 weiterhin übliche Bestandteile wie Füllstoffe, Alter-
rungsschutzmittel, Farbstoffe und ähnliches enthalten.

Die beanspruchten Mischungen können in jeder geeigneten
Vorrichtung, z. B. Innenmischer (Banbury-Mischer),
15 Extruder-Mischer, Transfer-Mischer, hergestellt werden.

20

25

30

35

Le A 23 645

B ispiel

5

In einem auf 79°C geheizten 2 l Banbury-Mischer, werden EPDM, Polypropylen, gegebenenfalls Blockcopolymerisat und Peroxid bei 120 Upm 1,5 - 2 Min. gemischt. Dabei steigt die Temperatur auf 170°C. Bei dieser
10 Temperatur wird weitere 2 Min. gemischt und dann die angegebene Menge Öl und gegebenenfalls Stabilisator zugegeben. Es wird weiter gemischt bis alles Öl eingearbeitet ist (ca. 3 Min.). Im Verlauf dieser Zeit steigt die Temperatur auf 205 - 210°C. Der Batch wird ausge-
15 worfen und auf einem auf 170°C geheizten Walzwerk zu einem 4 mm dicken Fell ausgewalzt. Nach dem Erkalten wird in einer Schneidmühle granuliert. Aus dem Granulat werden Spritzplatten der Größe 110 x 75 x 6 mm hergestellt, an denen die Ölmigration wie folgt bestimmt
20 wird:

Unter standardisierten Bedingungen wird die Oberfläche mit Aceton abgewaschen und luftgetrocknet. Dann wird die Platte bei 50°C 24 Stunden getempert und anschließend
25 wieder in Aceton gelegt und so der Ölfilm abgewaschen. Der Acetonextrakt wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in mg/cm² berechnet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt.

30

Darin sind Blockpolymer I ein Butadien-Styrol-Blockcopolymer vom Typ A-B mit einem Gehalt von 30 Gew.-% Styrol, davon 24 Gew.-% Blockanteil, und einer Viskosität η von 1,43 dl/g in Toluol bei 25°C; Block-
35 copolymer II ein Butadien-Styrol-Blockpolymer vom Typ

Le A 23 645

- A-B-A mit einem Gehalt von 28 Gew.-% Styrol, davon
- 5 > 25 Gew.-% Blockanteil, und einer Lösungsviskosität
(25 gew.-%ig in Toluol, 25°C) von 1,2 Pa.s;
Blockcopolymer III ein hydriertes Blockcopolymer II mit
einer Lösungsviskosität (25 gew.-%ig in Toluol, 25°C)
von 1,2 Pa s; und Blockcopolymer IV ein Butadien-Styrol-
- 10 Blockcopolymer vom Typ A-B-A, Segment B hydriert, mit
einem Styrolgehalt von 14 Gew.-%, davon > 13 Gew.-%
Blockanteil, mit einer Lösungsviskosität (25 gew.-%ig
in Toluol, 25°C) von 1,3 Pa s.
- 15 B bezeichnet stets den Butadienblock.

- Das eingesetzte EPDM bestand aus 54 Gew.-% Ethylen, 42,5
Gew.-% Propylen und 3,5 Gew.-% Dicyclopentadien und
hatte eine Mooney-Viskosität (ML 1+4, 100°C) von 82 ME.
- 20 Das eingesetzte Polypropylen hatte einen Schmelzindex
MFI_{230/2,16} von 4 g/10 min.

25

30

35

Le A 23 645

Tabelle 1

Le. A 23 645

Versuch	A		1	2	3	4	B		5	6	7
	Vergl.						Vergl.				
EPDM	76	70	70	70	70	70	76	72	72	72	70
Polypropylen	24	22	22	22	22	22	24	24	24	24	22
2,5-Dimethyl-2,5-bis-(t-butylperoxi)-hexan	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Blockcopolymer I	-	8	-	-	-	-	-	4	-	-	8
Blockcopolymer II	-	-	8	-	-	-	-	-	-	4	-
Blockcopolymer III	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
Blockcopolymer IV	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-
Paraffinöl	20	20	20	20	20	20	30	30	30	30	30
Ölmigration in mg/cm ²	1,35	0,25	0,40	0,45	0,50	0,50	1,50	0,52	0,50	0,35	

0216193

5 Patentansprüche

1. Thermoplastische Elastomere aus 48 bis 88 Gew.-%
Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), 10 bis 50
Gew.-% Polypropylen (PP) und 2 bis 20 Gew.-% eines
10 dritten Polymers, die 5 bis 60 Gew.-% Weichmacheröl
bezogen auf die Summe von EPDM, PP und dem dritten
Polymer enthalten und gegebenenfalls weiteren
üblichen Bestandteilen.
2. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 1 aus 60
bis 80 Gew.-% EPDM, 15 bis 30. Gew.-% PP und 3 bis 10
Gew.-% des dritten Polymeren sowie 20 bis 40 Gew.-%
Weichmacheröl.
- 20 3. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 1, wobei
das dritte Polymer ein Blockcopolymerisat aus
wenigstens zwei unterschiedlichen Blöcken A und B
ist.
- 25 4. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 3, wobei
A ein Polystyrolblock und B ein Block aus Butadien
oder Isopren, der nachträglich partiell oder total
hydriert sein kann, ist.
- 30 5. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 1, wobei
das EPDM ein Ethylen/Propylen-Gewichtsverhältnis von
80:20 bis 40:60, eine Mooney-Viskosität (ML 1+4,
100°C) von 30 bis (ML 1+4, 140°C) von 170 ME und
einen Dien-Gehalt von 1 bis 15 Gew.-% hat.
- 35

Le A 23 645

- 5 6. Thermoplastisch Elastomere nach Anspruch 1, wobei
das Polypropylen einen Schmelzindex $MFI_{230/2,16}$ von
0,1 bis 20 g/10 min hat.
- 10 7. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 4, wobei
das dritte Polymer einen Styrolanteil von 10 bis 40
Gew.-% hat, von dem wenigstens 80 Gew.-% als Block-
einheiten eingebaut sind, und dessen 20 gew.-%ige
Lösung in Toluol bei 25°C eine Viskosität von 1 bis
2,5 Pa s hat.

15

20

25

30

35

Le A 23 645



EP 86 11 1982

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
X	US-A-4 132 698 (A.M. GESSLER) * Zusammenfassung; Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 21 *	1-7	C 08 L 23/16 C 08 L 23/10 C 08 L 91/00														
X	FR-A-2 320 969 (EXXON) * Ansprüche 1-4; Seite 4, Zeile 32 - Seite 5, Zeile 2 *	1-7															
A	US-A-3 926 901 (C.E. BOOZER) * Zusammenfassung *	1															
A	FR-A-2 365 601 (STAMICARBON) * Seite 7, Zeilen 3-9 *	1															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			C 08 L														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-12-1986	Prüfer GOOVAERTS R.E.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																

EP-A Form 1503 03/82

